ZUR
BESTIMMUNG DER MILCHSÄURE
IM WEINE.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

K. B. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT VON

MAX SCHNELLER,

CHEMIKER

AUS

CHRISTIANSTADT a. BOBER.

ACAD.
LAGUNAT.
BIBL.

WÜRZBURG.
BUCHDRUCKEREI A. BORST.
1905.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41507206_0068

K. Windisch[1]) sagt über das Vorkommen von Milchsäure im Weine nur folgendes: „Auf die Milchsäure scheint man bisher nur bei kranken (milchsäurestichigen und zickenden) Weinen geachtet zu haben. Es ist möglich und in einem gewissen Grade wahrscheinlich, dass Milchsäure in kleinen Mengen ein normaler Weinbestandteil ist.“

Allerdings lagen bis dahin Beobachtungen hierüber nur vor von Balard[2]), der die Milchsäure aus einem umgeschlagenen Weine isolierte, sie aber auch in normalen Weinen nachweisen konnte, und von Mach und Portele[3]), welche die Milchsäure in Weinen nachwiesen, die aus mit Kalkschlamm stark verschmutzten Trauben gekeltert waren. Erst nach neueren Arbeiten von Kunz[4]) und von Möslinger[5]) unterliegt es keinem Zweifel mehr, dass Milchsäure tatsächlich ein normaler Bestandteil des Weines ist.

Partheil und Hübner[6]) zeigten die Bedeutung der Milchsäure für die Bestimmung der flüchtigen Säuren im Weine und bestimmten ihre Menge in dem Destillat, das man nach der amtlichen Anweisung durch Übertreiben im Wasserdampfstrome erhält. Auf die von ihnen erhaltenen Resultate hin

---

[1]) K. Windisch, die chem. Untersuchung und Beurteilung des Weines. 1896. S. 300.

[2]) Compt. rend. 53, 1226.

[3]) Landwirtschaftl. Versuchs-Stat. 1890, 37, 305.

[4]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-Genussm. 1901, 4, 673.

[5]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-Genussm. 1901, 4, 1120.

[6]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr.-Genussm. 1902, Heft 21.

bin ich von Herrn Prof. Medicus veranlasst worden, weitere Untersuchungen hierüber anzustellen. Zunächst habe ich eine Prüfung einiger beachtenswerter älterer Methoden vorgenommen.

Die einfachste Methode der gewichtsanalytischen Bestimmung durch Fällung in Form eines unlöslichen Salzes ist für die Milchsäure nicht anwendbar. Die milchsauren Salze sind — mit wenigen Ausnahmen, zu denen die nicht kristallisierenden Alkalisalze und das ebenfalls unkristallinische, gummiartige Bleisalz gehören — in kaltem Wasser zwar etwas schwer löslich, doch löst sich keines von ihnen so schwer, dass es bei Anwendung verdünnter Lösungen gefällt werden kann. So bedarf das Calciumsalz ungefähr 10, das Magnesiumsalz gegen 30 und das Zinksalz, welches eins der am wenigsten löslichen milchsauren Salze ist, gegen 60 Teile kalten Wassers zur Lösung. R. Palm[1]) hat auf die Unlöslichkeit des Bleisalzes in Alkohol ein Fällungsverfahren begründet: Zu einem Gemische von basischem Bleiacetat und Milchsäure wird solange alkoholisches Ammon (Liquor Dzondii) zugefügt, als noch eine Fällung entsteht. Der Niederschlag soll abfiltriert, mit Alkohol gewaschen und bei 100 ° bis zum konstanten Gewichte getrocknet werden: 3 Pb O, $^2C^3H^6O^3$. Dieses Verfahren, das übrigens noch in die neuesten Auflagen von Beilsteins Handbuch der organ. Chemie und Schmidts Lehrbuch der organ. Chemie Aufnahme gefunden hat, ist von anderer Seite als unbrauchbar befunden worden. Palm hat den Beweis für die vollständige Fällung der Milchsäure auch nicht geliefert, sondern nur aus dem Bleigehalte des Niederschlages auf die Anwesenheit der Milchsäure geschlossen. Die Angaben von Engelhardt und Madrell[2]), welche die milchsauren Salze zuerst untersucht haben, widersprechen der Palmschen Methode: Sie erhielten beim Kochen von Bleicarbonat mit Milchsäure eine Lösung, die beim Stehen über Schwefelsäure zu

[1]) Z. f. analyt. Chem. 22, 223.

[2]) Ann. Chem. 63, 83 ff.

einer gummiartigen Masse eintrocknete, welche nur in absolutem Alkohol unlöslich, in gewöhnlichem — bei dem beschriebenen Verfahren wird der Alkohol durch den Bleiessig verdünnt — aber leicht löslich war. Auf die Nachprüfung der Methode einzugehen, war überflüssig. Die zuletzt genannten Autoren geben an, dass basisches Stannolactat in Wasser gänzlich unlöslich ist. Man erhält es, wenn man eine saure Lösung von Zinnchlorür mit milchsaurem Natrium mischt. Es setzt sich als weisses kristallinisches Pulver ab. Da es sich aber, wie Engelhardt und Madrell auch selbst angeben, in Salzsäure leicht löst, so muss eine vollständige Fällung durch eine einigermassen stark saure Stannochloridlösung ausgeschlossen sein; aber auch bei Verwendung reinsten $Sn\,Cl_2$ wurde die Fällung nicht annähernd vollständig, da ja in Folge der hydrolytischen Spaltung des Salzes immer freie Säure entsteht, die einen Teil des Laktates in Lösung hält. Meine Versuche waren also ebenso wenig von Erfolg als die von Partheil und Hübner angestellten.

Es gilt darum unter den übrigen Reaktionen der Milchsäure nach einer quantitativ verlaufenden zu suchen. Betrachten wir zunächst ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel, so sehen wir, dass mit übermangansaurem Kalium nach Chapman und Smith[1]) gleichzeitig Aldehyd, Essigsäure, Kohlensäure und Oxalsäure entstehen. Dieser Reaktionsverlauf ist also viel zu kompliziert; nach Angaben anderer Autoren entsteht auf diese Weise auch noch Brenztraubensäure. Ebenso kann die Oxydation mit $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung unberücksichtigt bleiben, die Aldehyd, Essigsäure und CO_2 liefert. In alkalischer Lösung dagegen entsteht mit diesem Oxydationsmittel nur Oxalsäure. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$CH_3 \,.\, CH(OH) \,.\, COOH + 5O =$$
$$COOH \,.\, COOH + 2H_2O + CO_2$$

[1]) Z. 1867, 477.

ganz analog der Oxydation des Glycerins, dessen quantitative Bestimmung nach einer von Benedikt und Zsigmondy[1]) angegebenen Methode auf diese Weise ausgeführt wird. Ulzer und Seidel[2]) haben in der Tat dieses Verfahren auch zur Bestimmung der Milchsäure empfohlen. Partheil und Hübner haben es aber vor Kurzem als unbrauchbar verworfen. Da mir jedoch die Angaben der ersteren Autoron beachtenswert erschienen, habe ich sie genau nachgeprüft und recht befriedigende Resultate erhalten. Weiter unten werde ich darauf zurückkommen. Oxalsäure bildet sich ferner aus Milchsäure beim Erhitzen mit Kali auf über 220 °. Zu verwertbaren Ergebnissen haben meine Versuche damit nicht geführt. Ebensowenig liess sich die Oxydation mit Salpetersäure, die auch Oxalsäure liefert, trotz verschiedentlicher Abänderungen der Versuchsbedingungen annähernd quantitativ durchführen.

Milchsäure gibt, wie alle Verbindungen, welche die Gruppen $CH_3 . CO . C \ldots$ oder $CH_3 . CH(OH) . C \ldots$ enthalten, die Jodoformreaktion. Für Aceton wird diese Reaktion bekanntlich zur quantitativen Bestimmung benützt. Vournasos[3]) hat nun wirklich auch für Milchsäure eine entsprechende Methode angegeben. Partheil und Hübner, die das Verfahren erwähnen, behaupten, es sei ihnen nicht gelungen, Milchsäure quantitativ in Jodoform überzuführen. Die Erwägung, dass die entsprechende Acetonbestimmung ja sehr genaue Resultate liefert, und Vournasos hoffnungsvolle Worte „seine Methode würde auch bald in den Laboratorien Eingang finden" veranlassten mich näher darauf einzugehen. Er beschreibt sein Verfahren als „eine neue Methode zur Analyse der Milchsäure im Magensafte". Nachdem er den qualitativen Nachweis mit Hilfe dieser Reaktion, die zuerst

---

[1]) Chem.-Ztg. 1885, 9, 976.

[2]) Monatsh. f. Chem. 18, 138—41; Sitzgsber. d. K. Akad. d. W., Wien, 1897 (106) S. 151.

[3]) Z. f. angew. Chem. 1902, 8, 172.

Lieben[1]) für Milchsäure angegeben, genauer beschrieben hat, geht er auf die quantitative Ausführung ein. 30 cm^3 des zu untersuchenden Magensaftes werden in einer Retorte auf $^1/_3$ ihres Volumens abgedampft, mit 15 cm^3 wässeriger Kalilauge und 0,5 g Jodsublimat versetzt und das beim Erhitzen Überdestillierende in einer mit Wasser gekühlten Vorlage kondensiert. Man destilliert zunächst bei niedriger Temperatur, dann bei stärkerer bis auf ungefähr 105° gesteigerter Hitze, bis $^7/_{10}$ des Volumens der Mischung übergegangen sind. Diese $^7/_{10}$ enthalten das gesamte von der Milchsäure gebildete und mit den Wasserdämpfen destillierte Jodoform. Die Menge des erhaltenen Jodoforms kann gewichtsanalytisch und massanalytisch bestimmt werden. Im ersteren Falle sammelt man dasselbe auf einem gewogenen Filter, wäscht mit destilliertem Wasser aus und trocknet bei einer Temperatur von ca. 60° bis zur Gewichtskonstanz. Ich führte meine Versuche mit 10 ccm Milchsäurelösung von bekanntem Gehalte genau nach obiger Vorschrift aus, erhielt aber mit Mengen von 0,1—0,15 g $C_3H_6O_3$ auf Zusatz von Kalilauge und Jod nur eine geringe Trübung und schwachen Jodoformgeruch der Flüssigkeit. Beim Beginne des Erwärmens verschwand die Trübung sofort, das Destillat war vollkommen klar, Jodoform darin also nicht zu finden. Als ich bedeutend erheblichere Substanzmengen zur Analyse verwandte, 0,3—0,4 g, zeigten sich nach einiger Zeit Spuren von Jodoform auf der Oberfläche der Flüssigkeit.

Bei der Destillation in vorgeschriebener Weise vermehrte sich auch jetzt dessen Menge nicht, vielmehr entstanden bei dieser Operation trotz bester Kühlung der Vorlage nur noch Verluste. Dem half auch die Anwendung eines gut wirkenden Kühlers nicht ab. Das erhaltene Jodoform bestimmte ich gewichtsanalytisch durch Wägung im Goochtiegel, den ich bei möglichst noch niedrigerer Temperatur, als Vournasos an-

[1]) Ann. Chem. Suppl. 7, 218; 377.

gibt, zur Gewichtskonstanz trocknete. Vournasos nennt die massanalytische Bestimmung zuverlässiger: Ich verdünnte das Destillat mit 50 cm^3 Wasser und versetzte mit 50 cm^3 alkoholischer Kalilauge. Der Kühler wurde zur Lösung etwa darin haften gebliebenen Jodoforms mit Alkohol ausgespült. Die erhaltene klare Lösung wurde in bekannter Weise mit $\frac{n}{10}$ $AgNO_3$ nach Volhard titriert. Dieses Boldinghsche Verfahren der Jodoformbestimmung ist selbstverständlich genau, aber die Resultate waren trotzdem nicht besser als die früheren. Denn es hatte sich stets nur ein ganz geringer Prozentsatz der Milchsäure wirklich in Jodoform umgesetzt. Da mich also die Methode von Vournasos im Stiche liess, versuchte ich das für Aceton angegebene Verfahren auf Milchsäure anzuwenden, wie es C. Krämer zuerst beschrieben hat[1]). In einen Mischzylinder von 50 cm^3 Inhalt brachte ich 10 cm^3 Doppeltnormalnatronlauge, hierzu eine gemessene Menge Milchsäurelösung, enthaltend 0,12—0,15 g $C_3H_6O_3$, schüttelte um und setzte 5 cm^3 Doppeltnormaljodlösung unter erneutem Umschütteln zu. Bei Anwendung von Aceton entsteht sofort ein dichter Niederschlag von Jodoform. Bei Milchsäure dagegen erfolgte wieder nur eine schwache Trübung der Flüssigkeit. Das Gemisch schüttelte ich mit 10 cm^3 Äther aus. Die Ätherschicht scheidet sich nach einigem Stehen oben ab (ca. 9,5 cm^3). 5 cm^3 derselben wurden auf einem gewogenen Uhrglas verdampft, der Verdampfungsrückstand kurze Zeit über konz. Schwefelsäure getrocknet und gewogen. Ich erhielt bei mehrfach wiederholten Versuchen stets nur 2—3 mg, für die Gesamtmenge berechnet also 4—5 mg Jodoform statt ca. 90 mg.

Ebensowenig natürlich konnten nach dem abgeänderten Verfahren, das Lunge[2]) beschreibt, bessere Ergebnisse er-

---

[1]) Post, Chem.-techn. Analyse 1881, S. 911.

[2]) Lunge, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden II, 473.

wartet werden. Bei Verwendung der hierbei zu benützenden verdünnteren Lösungen ($^1/_5$ n-Jodlösung und n-Natronlauge) erhielt ich nicht einmal die vorhergenannte Trübung von CHJ_3. Die Titration mit $\frac{n}{10}$ Natriumthiosulfat nach der Neutralisation mit n-Salzsäure musste dementsprechend resultatlos ausfallen. Da also auch diese Methoden, die für Aceton überaus genaue Resultate ergeben (angewandt 80,73 mg Aceton, nach dem Lungeschen Verfahren gefunden 80,63 mg), versagten, so konnte ich die Vournasosschen Angaben als erledigt betrachten. Sein Irrtum ist wohl so zu erklären, dass er seine Methode nicht durch Analyse einer Milchsäurelösung von bekanntem anderweitig ermittelten Gehalte geprüft, sondern sich mit den bei der Magensaftanalyse erhaltenen Resultaten begnügt hat, die sich gewiss den nach den älteren Verfahren erhaltenen genähert haben können. Dass man auf die von ihm beschriebene Weise aus Magensaft Jodoform erhält, ist glaublich, ebenso sicher aber ist es, dass seine Bildung nicht auf die darin vorhandene Milchsäure zurückzuführen ist.

Ein Verfahren von Prior[1]), der sich zur Trennung der flüchtigen Säuren von den nicht flüchtigen organischen Säuren und den primären Phosphaten in Malzauszügen der Vakuumdestillation bedient, ist nach Analysen von Partheil und Hübner für die quantitative Trennung der Milchsäure nicht verwendbar. Einer Anzahl anderer Methoden liegt die bisher herrschende Ansicht von der Nichtflüchtigkeit der Milchsäure zugrunde. Das älteste dieser Verfahren ist das von Mach und Portele[2]). Das Prinzip desselben ist folgendes: Der Wein wird neutralisiert, aus der mit verdünnter Schwefelsäure befeuchteten Trockensubstanz wird die Milchsäure mit Äther extrahiert. Die Säuren des Ätherrückstandes werden in die Bleisalze verwandelt und der in verdünntem Alkohol

[1]) Prior, Chemie und Physiologie des Malzes und Bieres 1896, 80.

[2]) E. Mach und K. Portele, Landwirtschaftl. Versuchsstationen 1870, **37**, 305.

lösliche Teil derselben mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Trennung von den „flüchtigen Säuren“ gelingt nach den Versuchen der Verfasser durch Destillation im Wasserdampfstrome. Kunz tadelt das Verfahren wegen seiner Umständlichkeit, es berücksichtige die Anhydride der Milchsäure nicht; bei Gegenwart von Weinsäure, Äpfelsäure usw. finde man hingegen zu viel Milchsäure, weil sich diese Säuren nur teilweise mit Bleicarbonat zu unlöslichen Bleisalzen umsetzen und daher zum anderen Teil in der alkoholischen Lösung des Bleilactates zurückbleiben. Zunächst extrahiert er den mit $Ba(OH)_2$ neutralisierten und durch Eindampfen vom Alkohol befreiten Wein ebenfalls mit Äther und treibt aus dem mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Ätherrückstand die „flüchtigen“ Säuren mit Wasserdampf ab. Die „nichtflüchtigen“ Säuren führt er in die Baryumsalze über. Durch ein Gemisch von 2 Teilen 95%igen Alkoholes und 1 Teil Wasser, in dem nur das milchsaure Salz löslich ist, bewirkt er die Trennung. Im Filtrat bestimmt er die Milchsäure als Baryumsulfat. Möslinger sieht von der Ätherextraktion der Eindampfrückstände des Weines ab, denn an der Unhandlichkeit und Unsicherheit hierauf begründeter Verfahren seien die bisherigen Milchsäurebestimmungen gescheitert. Aus 90—100 ccm Wein werden nach seinem Verfahren die „flüchtigen“ Säuren durch Wasserdampf abgeblasen. Im übrigen bedient er sich ebenfalls der Alkoholtrennung der Baryumsalze; da aber bei der Absättigung der Säuren mit Barytwasser nicht blos die Baryumsalze, sondern wegen des Vorhandenseins organisch saurer Alkalien (Weinstein, Kaliummalat usw.) auch die neutralen Alkalisalze entstehen, entfernt er entweder die Mineralbestandteile des Weines vor der Analyse oder führt durch Zusatz von Chlorbaryum ganz in Barytsalze über. Das im Alkoholfiltrat vorhandene Baryumlactat wird nach dem Eindampfen geglüht und aus der Alkalinität des Glührückstandes durch Titration die Milchsäure ermittelt.

Dem Möslingerschen Verfahren ähnlich ist eine schon

früher veröffentlichte Methode von J. A. Müller[1]) und ein von F. Jean[2]) später beschriebenes Verfahren „Zur Bestimmung der Milchsäure im Handelsprodukt". Die Fehlergrenze ist nach den Analysen von Kunz für sein Verfahren ca. 8—9%; Möslinger hat beim blinden Versuche genauere Resultate erhalten, bei Weinanalysen kommt er aber über eine Genauigkeit von 90—95% nicht hinaus. Auf die Nachprüfung bin ich darum nicht eingegangen; die allen gemeinsame Fehlerquelle ist ja, wie schon anfangs angedeutet, dass sie auf der Nichtflüchtigkeit der Milchsäure basiert sind.

Partheil und Hübner, die diesen Grund für ihre Unbrauchbarkeit zuerst hervorhoben, halten das Verfahren von Mach und Portele unter Einhaltung bestimmter Bedingungen trotz seiner Umständlichkeit noch für angängig.

Während Kunz den ziemlich bedeutenden Fehler seiner Methode durch die Unmöglichkeit, Milchsäure vollkommen mit Äther der wässerigen Lösung zu entziehen, zu erklären sucht, ist es Partheil[3]) gelungen, Mengen von 0,5—0,6 g der Säure bei Differenzen von nur 2—3 mg mit demselben Extraktionsmittel zu perforieren. Er benützte hierzu denselben Perforator, den er für die von ihm angegebene Borsäurebestimmung beschrieben hat[4]). Eine Trennung von Essigsäure erreicht man durch diese Operation nicht; ein beträchtlicher Teil derselben geht ebenfalls in den Äther über.

Weiter unten komme ich auf diese Ätherperforation, die ich bei der Ausführung von Weinanalysen angewandt habe, nochmals zurück. Pelouze[5]) berichtet, dass bei einer Temperatur von 130° (welche man indessen auch ohne Übelstand erhöhen kann) eine farblose Flüssigkeit aus konz. Milchsäure abdestilliert, welche nichts anderes ist als reines Wasser,

---

[1]) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 15, 1203—06.
[2]) Ann. Chim. anat. appl. **5**, 285—86.
[3]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr- und Genussmittel 1901, **4**, 1172.
[4]) Zeitschr. f. Unters. d. Nahr,- und Genussmittel 1902, Heft 21.
[5]) Ann. Chem. 53, 114.

welches eine kleine Quantität Milchsäure in Auflösung enthält. E. Schmidt[1]) sagt über die Flüchtigkeit dieser Säure: Die inaktive Milchsäure lässt sich unter gewöhnlichem Drucke nicht ohne Zersetzung destillieren, obschon mit Wasserdämpfen sich beträchtliche Mengen davon verflüchtigen. J. A. Müller[2]) glaubt, dass die bei seinem Verfahren der Milchsäurebestimmung auftretenden Verluste von der Flüchtigkeit dieser Säure bei gewöhnlicher Temperatur herrühren. Ihre Verflüchtigung erfolge zum grossen Teile schon beim Trocknen oder Stehen über KOH im Vakuum. Die Flüchtigkeit ist nach seiner Beobachtung unter sonst gleichen Bedingungen um so grösser je mehr Anhydride die Säure enthält, auch das Lactid ist ziemlich flüchtig in der Kälte. Wässerige Lösungen von Milchsäure verlieren nach seiner Meinung beim Kochen keine nennenswerten Mengen dieser Säure. Partheil und Hübner haben diese Flüchtigkeit der Milchsäure weiter studiert. Es gelang ihnen im Strome von überhitztem Wasserdampfe die Säure quantitativ überzutreiben. Eine Nachprüfung ihrer Angaben gab vollkommen mit denen der Verfasser übereinstimmende Ergebnisse: 10 ccm Milchsäurelösung von titrimetrisch ermitteltem Gehalte wurden in ein Kölbchen von 100 cm^3 Inhalt gebracht, das sich in einem auf ca. 110° bis 130° erhitzten Luftbade befand, und ein Wasserdampfstrom hindurchgeschickt, der vorher einen Dampfüberhitzer durchlaufen musste. Die Temperatur des Überhitzens konnte durch Einschaltung eines Dreiwegrohres mit Thermometer beobachtet werden (siehe Fig. 1 der Tafel); man kann sie ohne Schaden auf 140° bis 150° steigern, denn eine Zersetzung der Milchsäure habe ich bei diesen Temperaturen nicht bemerkt. Bei stärkerer Überhitzung bilden sich mehr Anhydride, doch scheinen diese nicht schwerer als die Milchsäure selbst mit dem Wasserdampfe flüchtig zu sein. Die Operation verläuft allerdings sehr langsam; bei den unten angeführten Analysen

[1]) E. Schmidt, Pharm. Chem., Org. I., 4. Aufl., S. 502.
[2]) Bull. Soc. Chim., Paris [3] 15, 1206—10.

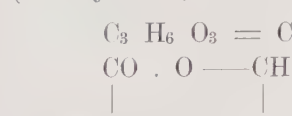
musste ich 300 bis 400 cm³ Destillat sammeln, bis alle Milchsäure übergegangen war. Das Destillat wurde mit $\frac{n}{10}$ KOH titriert, und folgende Resultate auf diese Weise erhalten:

Milchsäure:

Angewandt mg:	Gefunden mg:
402,3	400,7
201,2	199,5
376,0	372,8
376,0	373,9
188,0	186,2

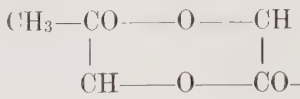
Die für die letzten drei Versuche verwandte Milchsäure schien mir, worauf ich weiter unten zurückkomme, noch andere flüchtige Säuren zu enthalten; die oben angegebenen Resultate kann aber eine solche Verunreinigung nicht beeinflussen. Bei der Titration der Milchsäure muss folgendes beobachtet werden: Diese Säure geht, wie schon erwähnt, bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Anhydride über; die käufliche Milchsäure ist daher stets mehr oder weniger anhydridhaltig. Durch Erhitzen der Milchsäure entsteht bei 130°—140° C unter Abspaltung von 1 Molekül Wasser Dimilchsäure (Dilactylsäure, Milchsäurelactyläther):

$$C_3\ H_6\ O_3 = C_6\ H_{10}\ O_5 + H_2\ O:$$



Erhitzt man Dimilchsäure oder Milchsäure selbst über 150 °, so geht sie unter weiterer Wasserabgabe in Lactid (Milchsäureanhydrid) über:

$C_6H_8O_4$ oder



Beim Kochen mit Wasser, leichter mit Alkalien werden diese Anhydride wieder in Milchsäure zurückverwandelt. Zur titrimetrischen Messung ist es also nötig, diese inneren Ester der Säure zunächst durch Erwärmen mit einem Überschusse titrierten Alkalis zu verseifen und mit Säure zurückzutitrieren.

Obwohl diese Tatsache schon öfters Gegenstand der Erörterung gewesen ist, führt P. Degener[1]) dies Verhalten der Milchsäure auf einen Einfluss der Temperatur auf die Acidität zurück. Er sucht den Mehrverbrauch an Alkali beim Titrieren in der Hitze durch eine teilweise Neutralisation der Hydroxylgruppe zu erklären, wie dies auch für andere Oxysäuren (Glutarsäure, Zitronensäure, Asparagin) der Fall sein soll. Bei Milchsäure wenigstens entsprechen diese Angaben den Tatsachen nicht, denn die vollständige Verseifung d. h. der Verbrauch der grösseren Alkalimenge erfolgt in alkoholischer Lösung bereits in der Kälte.

Mit Hilfe der Destillation mit überhitztem Wasserdampfe erreicht man also eine vollständige Trennung der Milchsäure nur von den nichtflüchtigen Säuren.

Folgende von Pelouze[2]) gemachte Beobachtung haben Partheil und Hübner zu einer bequemeren Milchsäurebestimmung ausgebildet: „Vermischt man Milchsäure oder milchsaures Salz, z. B. milchsaures Eisenoxydul, mit seinem fünf- oder sechsfachen Gewichte Schwefelsäure und setzt das Gemenge einer gelinden Wärme aus, so stellt sich alsbald ein leb-

[1]) Festschrift d. Techn. Hochschule, Braunschweig 1897 S. 451—64.
[2]) Ann. Chem. 53, 121.

haftes Aufbrausen ein, indem sich eine reichliche Menge reines Kohlenoxyd entwickelt. Die Mischung färbt sich hierbei dunkelbraun und liefert, wenn man sie nach beendigter Gasentwicklung mit Wasser behandelt, einen schwarzen Körper, welcher dem äusseren Aussehen nach der Ulminsäure gleicht. Diese Reaktion ist so rein und geht so leicht von statten, dass ich kein Bedenken trage, sie als eine der besten Darstellungsweisen für CO zu empfehlen. 6 g milchsaures Eisenoxydul geben nahezu 1 l CO. Die Menge ist etwa ein Dritteil der angewandten Säure etc.“ Mit diesen Worten Pelouzes ist das Verfahren bereits beschrieben. Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$CH_3 . CH(OH)COOH = CH_3 . COH + H_2O + CO.$$

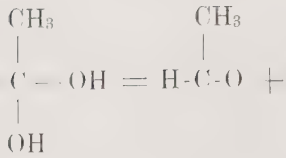
Das Auftreten des Aldehydes erwähnt Pelouze an der betreffenden Stelle nicht, dagegen vermutet er, dass das Kohlenoxyd das Produkt einer intermediären Bildung von Ameisensäure sei. Als er die Schwefelsäure so stark mit Wasser verdünnte, dass sie nicht mehr auf die Ameisensäure einwirken konnte, gelang es ihm jedoch nicht, die Gegenwart der letzteren nachzuweisen. Erlenmeyer[1]) hat aber das Entstehen von Ameisensäure beim Erhitzen von Milchsäure mit verdünnter Schwefelsäure auf 130° beobachtet. Er gibt für diese Spaltung folgende Formeln an:

I.

$$H-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{COOH}{|}}{C}}-OH + HOH = H-\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{OH}{|}}{C}}-OH + HCOOH;$$

[1]) Z. 1868, 343.

II.



Mir selbst gelang es nicht, bei der Destillation von 0.1—0,2 g Milchsäure mit verdünnter Schwefelsäure verschiedenster Konzentrationen bei 120°—140° C das Übergehen einer Spur von Ameisensäure nachzuweisen.

Zur Ausführung der gasometrischen Milchsäurebestimmung wurde eine titrimetrisch gemessene Menge Milchsäure in einem Kölbchen von 50 ccm Inhalt mit Barytwasser oder oder Natronlauge neutralisiert, die Lösung eingedampft und zuletzt im Wasserbade unter Evakuieren vollständig zur Trockne gebracht. Durch Verwendung alkoholischer Flüssigkeiten wurde das Abdampfen erleichtert und auch sonst durch Spritzen der konzentrierten wässerigen Lösung leicht entstehende Verluste vermieden. Nach dem völligen Erkalten wurde der Trockenrückstand mit einigen Kubikzentimetern konz. Schwefelsäure versetzt, worin er sich zunächst meist ohne Zersetzung löst. Öfters tritt aber doch jedenfalls infolge Einwirkung der konz. H_2SO_4 auf den Überschuss des freien Alkalis spontane Erwärmung ein und die Kohlenoxydentwickelung beginnt, ehe man Zeit hat, das Kölbchen mit der Gasbürette zu verbinden. Ich versuchte daher durch Verdampfen einer ätherischen Paraffinlösung auf der Trockensubstanz diese vor dem allzu schnellen Zutritt der Schwefelsäure zu schützen, was auch gelingt. Nun wurde das Kölbchen mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen, durch den eine rechtwinklig gebogene Glasröhre führte, verschlossen und zwischen dieser und dem Gasmessapparat luftdichte Verbindung durch einen dickwandigen Kautschukschlauch hergestellt (Fig. 2 der Tafel). Als bequemer benützte ich später folgende Anordnung, bei der man die Schwefelsäure erst nach

völliger Schliessung des Apparates zufliessen lässt: Ich verschloss das Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Stopfen. In die eine Öffnung fügte ich die Spitze einer Glashahnburette ein, während die andere das Gasableitungsruhr trug. Die Schwefelsäure lässt man nach Einstellung des Messapparates zufliessen, ihr in der Burette gemessenes Volumen wird bei der Berechnung vom erhaltenen Gasvolumen abgezogen. Zur Messung des Gases bediente ich mich des Lungeschen Gasvolumeters, das mit Kalilauge gefüllt war. Vor Herstellung der Verbindung mit dem Kölbchen war sie auf den Nullpunkt eingestellt worden. (Fig. 3.) Man erwärmt nun das Kölbchen anfangs vorsichtig, dann allmählich stärker bis zum Aufhören der Gasentwickelung. Das Ende der Reaktion ist ziemlich scharf zu erkennen. Die Volumzunahme ergibt die Menge des entwickelten Kohlenoxydes. Die gleichzeitig gebildete schweflige Säure und Spuren von Kohlensäure werden von der Kalilauge absorbiert. Nach völligem Ausgleiche der Temperatur des Apparates mit der der Umgebung bringt man das Flüssigkeitsniveau in beiden Schenkeln des Messapparates auf gleiche Höhe und liest ab. Aus der Anzahl der nach der Formel

$$v = \frac{v_0 (b - w)}{760 (1 + \alpha t)}$$

auf 0° und 760 mm Luftdruck reduzierten Kubikzentimeter Kohlenoxyd berechnet man die entsprechende Menge der Milchsäure durch Multiplikation mit $\frac{0{,}1251 \cdot 90}{28} = 4{,}02$.

Dabei bedeuten:

v_0 = Volumen CO, über KOH gemessen;
b = Barometerstand in mm;
w = Tension der KOH in mm bei t° C;
α = Ausdehnungsoëffizient der Gase = $\frac{1}{273}$;
t = Temperatur des Gases in Graden C;

1,251 = Gewicht eines cm ^{3} CO in mg unter normalen Verhältnissen;
90 = Molekulargewicht der Milchsäure;
28 = Molekulargewicht des Kohlenoxydes.

Ich erhielt so folgende Resultate:

mg Milchsäure, titriert	t	b	cm ^{3} CO	cm ^{3} CO red. auf t = 0° b=760mm	mg Milchsäure, daraus berechnet
77,6	27,5	762	22,4	20,2	81,2
77,6	26,5	762	22,2	20,1	80,8
77,6	25,0	759	20,9	19,0	76,4
77,6	26,5	759	21,5	19,4	78,0
77,6	25,5	759	21,1	19,2	77,2
77,6	21,0	762	20,4	18,8	75,6
77,6	23,3	758	20,5	18,84	75,6
77,6	23,0	758	21,4	19,68	79,2
77,6	22,3	758	21,4	19,7	79,2
77,6	22,6	758	20,5	18,89	76,0
77,6	24,0	761,5	20,5	18,88	76,0
77,6	27,0	761,5	21,1	19,23	77,3
77,6	27,0	761,5	21,2	19,25	77,5
89,7	26,0	758	24,7	22,49	90,5
89,7	26,0	758	23,8	21,67	87,3
89,7	24,0	758	23,8	21,75	87,7
164,2	24,0	744	44,8	40,31	162,3
164,2	24,0	744	44,4	39,95	160,7
164,2	24,0	744	45,0	40,5	162,9

Die zu den Analysen verwandte Milchsäure war in Originalflasche von Merck bezogen worden; die mit einer anderen weniger reinen Säure erhaltenen Resultate stimmten unter einander ebenfalls ziemlich gut überein; sie war danach 86,9 %ig; die Verunreinigung schien aus dem oben erwähnten Grunde aus flüchtigen Säuren zu bestehen:

mg Milchsäure, titriert	t	b	cm^3 CO	cm^3 CO red. auf t = 0° b = 760mm	mg Milchsäure, daraus berechnet
84,7	24	731	20,6	18,35	73,8
84,7	24	731	20,9	18,60	74,8
84,7	23	731	20,0	17,70	71,2

Durch direkte Messung des entstandenen Kohlenoxydes auf folgende Weise erhielt ich dieselben Zahlen. Das Kölbchen verschloss ich wie oben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Öffnung führte das Rohr eines kleinen (ca. 30 cm^3 fassenden) Scheidetrichters, durch die andere eine schräg abwärts umgebogene Glasröhre, die sich in der Mitte an einer Gummischlauchverbindung mit einem Quetschhahne abschliessen liess und deren aufwärts gebogene Spitze in Wasser unter der Öffnung eines mit Wasser gefüllten (100 cm^3 fassenden) Eudiometers mündete. Durch Durchleiten von CO_2 war die Luft aus dem Apparate vollständig verdrängt worden. Zur Ausführung der Analyse liess ich einige cm^3 Schwefelsäure aus dem Scheidetrichter zur Substanz zufliessen und erwärmte, wie oben beschrieben, bis zum Aufhören der Gasentwickelung. Der Quetschhahn wurde nun bis zum vollständigen Erkalten des Apparates geschlossen und dann zur vollständigen Verdrängung des Gases

Wasser in den Scheidetrichter eingefüllt. Das Eudiometer brachte ich zur Absorption der dem CO beigemischten Kohlensäure in einen mit Natronlauge gefüllten Standzylinder und las nach Ausgleich von Temperatur und Druck das Volumen des CO ab. Die zur Luftverdrängung benützte Kohlensäure muss natürlich vollkommen luftfrei sein, was bei der auf die gewöhnliche Weise aus dem Kippschen Apparate entwickelten nicht der Fall ist. Nach einer Angabe von F. Henz erreicht man dies aber leicht, wenn man das in die mittlere Kugel des Apparates hineinragende Ende des Gasableitungsrohres durch Umbiegen bis an deren oberstes Ende hinaufführt. Bei geöffnetem Glashahne kann man die Luft aus dem Apparate jetzt vollkommen durch Einfüllen von Wasser und einen Teil dessen durch eindringende Salzsäure verdrängen. (Fig. 4.) Die so erhaltene Kohlensäure ist von Anfang an ganz luftfrei.

Einen im Prinzip gleichen, in der Form etwas verschiedenen Apparat beschrieb vor kurzem M. Wegner[1]) für eine „Gasometrische Bestimmung der Ameisensäure". Da er nicht trockene Substanzen, sondern Lösungen mit konz. Schwefelsäure erwärmt, so entweicht aus dem Kölbchen nicht nur CO, sondern auch unzersetzte Ameisensäure, die er dann zur vollständigen Zersetzung durch ein zweites Kölbchen mit erhitzter Schwefelsäure leitet. Da er zur Messung des Gases das Schiffsche Nitrometer verwendet, bewerkstelligt er schliesslich die Gasverdrängung durch nochmaliges längeres Durchleiten von CO_2. Ich habe auch diesen Apparat benützt und gefunden, dass bei Verwendung trockener Substanz auch für Ameisensäure das zweite Kölbchen und die Anwendung zweier Thermometer zur Beobachtung der Temperatur, die Wegner für nötig hält, überflüssig ist. (Fig. 5.) Zur Analyse benützte ich zunächst die letzterwähnte, nicht reine Milchsäure:

[1]) Zeitschrift für analyt. Chem. 1903, Heft 6 und 7.

mg Säure, titriert	t	b	cm^3 CO	cm^3 CO red. auf t = 0° b = 760 mm	mg Milchsäure daraus berechnet
84,7	22,5	731	20,6	18,3	73,6
84,7	21	731	20,3	18,1	72,8
84,7	24	731	21,2	19,2	77,2
84,7	24	731	20,5	18,2	73,2

Mit von Merck bezogenem Zinklactat, $Zn(C_3H_5O_3)_2 + 3H_2O$, erhielt ich folgende Resultate:

mg Zinklactat	entsprech. mg Milchsäure	t	b	cm^3 CO	cm^3 CO red. auf t = 0° b = 760 mm	mg Milchsäure daraus berechnet	Prozentgehalt
190	115,6	15	740	29,4	27,14	109,1	94,4
224	136,2	16	736	34,8	31,84	128,0	93,4
163	99,2	17	736	25,4	23,33	93,8	94,6

Nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser:

mg Zinklactat	entsprech. mg Milchsäure	t	b	cm^3 CO	cm^3 CO red. auf t = 0° b = 760 mm	mg Milchsäure daraus berechnet	Prozentgehalt
248	150,8	15	745	40,0	37,17	149,4	99,1
255	155,1	15	745	40,5	37,63	151,3	97,6
251	152,7	15,5	750	40,3	37,63	151,3	99,1
entwässertes Lactat 204,5	151,2	16	743	39,4	36,39	146,3	97

Die nach dieser Reaktion mit Milchsäure erhaltenen Resultate sind also befriedigend, aber nicht ebenso genau wie die der entsprechenden Ameisensäurebestimmung. Zum Vergleiche führe ich Resultate an, die ich mit reinem Bleiformiat erhielt:

mg Bleiformiat	entsprechend mg Ameisensäure	t	b	cm^3 CO	cm^3 red. auf t=0° b=760mm	mg Ameisens. daraus berechnet	Prozentgehalt
236	73,1	20	733	40,0	35,95	73,9	101
215	66,6	14	740	35,3	32,69	67,1	100,9

Schliesslich komme ich auf die Methode von Ulzer und Seidel zurück, die ich, wie schon anfangs erwähnt meinen Erfahrungen nach neben der eben beschriebenen für die genaueste halten muss: Eine gewogene Menge Zinklactat wurde unter Zusatz von 2—3 g Ätzkali in einem grösseren Becherglase in ca. 50 cm^3 Wasser gelöst und eine ziemlich gesättigte Lösung von Kaliumpermanganat unter fortwährendem Umschütteln gelassen, bis die Flüssigkeit nicht mehr grün wurde, sondern eine bleibende blauschwarze Färbung angenommen hatte. Hierauf wurde sie einige Zeit bis zum beginnenden Kochen erhitzt, wobei die blauschwarze Färbung erhalten bleiben musste und Ausfällung von Mangansuperoxydhydrat eintrat. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit so lange mit einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure versetzt, bis sie über dem Niederschlage völlig farblos erschien. Dabei ist darauf zu achten, dass die alkalische Reaktion stets erhalten bleibt. Der voluminöse Niederschlag wurde nach dem Absitzen abfiltriert und mit siedendem Wasser ausgewaschen. Die Oxalsäure kann man nach Zusatz von Chlorammonium und Ammoniak mit Chlorcalcium ausfällen. Einfacher und zweckentsprechender als die Fällung ist jedoch

die Titration mit Permanganatlösung (die man direkt gegen Oxalsäure einstellen kann). Um brauchbare Resultate zu erzielen, ist es durchaus notwendig, auf das Auswaschen des voluminösen Niederschlages mit heissem Wasser die nötige Zeit und Sorgfalt zu verwenden; denn ich fand, dass das abfliessende Waschwasser auch oft nach ziemlich gutem Auswaschen Permanganatlösung entfärbte. Die Methode wird dadurch zwar etwas zeitraubend, doch waren die erhaltenen Resultate recht befriedigend:

mg Zinklactat	entsprechend mg Milchsäure	Zur Titration verbrauchte Anzahl cm^3 Permanganatlös. (1 cm^3 = 4,01 $C_3H_6O_3$)	mg Milchsäure daraus berechnet
415	252,4	61,6	247,0
412,5	256,4	62,5	250,6
396	240,9	60,3	241,8
598,5	441,3	110,3	442.6

Angenommen, dass das gasometrische Verfahren etwas genauer ist, so haben doch Partheil und Hübner nicht berücksichtigt, dass dessen Genauigkeit durch die geringen Mengen Ameisensäure, die fast in jedem Weine sich finden, gerade für die Milchsäurebestimmung in dem Destillate der flüchtigen Säuren, die sie ausgeführt haben, beträchtlich herabgesetzt wird. Denn wenn man annimmt, dass in 100 cm^3 Wein im Durchschnitt 0.002 g Ameisensäure enthalten sind, so erhält man daraus ca. 1 cm^3 CO, eptsprechend 0,004 g Milchsäure. Die Menge der anwesenden Ameisensäure aber jedes Mal auf anderem Wege zu ermitteln und das entsprechende Volumen CO vom Gesamtvolumen abzuziehen, dürfte zu umständlich sein. Bei unten folgenden Analysen haben

übrigens beide Methoden fast übereinstimmende Resultate ergeben, was für ihre Brauchbarkeit spricht.

Die oben geschilderte bedingte Flüchtigkeit der Milchsäure muss bei der jetzt vorgeschriebenen Bestimmungsweise der flüchtigen Säuren im Weine sowohl auf diese sowie auf die Berechnung der nichtflüchtigen Säuren einen bedeutenden und zwar sehr störenden Einfluss ausüben. Zum Beweise habe ich bei einigen Weinen einerseits die Bestimmung der flüchtigen Säuren nach der amtlichen Vorschrift durch Destillation mit Wasserdämpfen bewerkstelligt, andererseits mittelst überhitzten Wasserdampfes in der oben beschriebenen Weise die Gesamtmenge der in denselben Weinen vorhandenen Milchsäure übergetrieben und in beiden Destillaten deren Menge nach den beiden letztgenannten, oder nur nach der gasometrischen Methode bestimmt.

Voraussetzung ist hierfür natürlich, dass bei der Destillation im Strome von überhitztem Wasserdampfe nicht etwa Zersetzungsprodukte nicht flüchtiger Bestandteile des Weines oder Glycerin mit übergehen, die beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure ebenfalls Kohlenoxyd liefern könnten: Ein künstliches Weingemisch, enthaltend ungefähr 6 g Zucker, 0,1 g Tannin, 5 Tropfen Glycerin, 1,15 g Äpfelsäure, 0,1 g Weinstein, der Destillation in angegebener Weise unterworfen, lieferte in der Tat nur ca. 1 cm^3 eines Gases, wenn der Trockenrückstand mit Schwefelsäure erhitzt wurde. Diese unbedeutende Menge entwickelten Gases kann auf eine Verunreinigung der genannten Substanzen mit Spuren von Ameisensäure oder Milchsäure, wahrscheinlicher auf mitübergegangenes Glycerin zurückgeführt werden.

Das nach amtlicher Vorschrift aus 50 cm^3 Wein erhaltene Destillat wurde neutralisiert, auf dem Wasserbade eingedampft, dann in das Kölbchen des in Fig. 5 abgebildeten Apparates gebracht und der Trockenrückstand hierin schliesslich mit konz. Schwefelsäure zersetzt.

Für die Bestimmung der Gesamtmenge der Milchsäure

werden ebenfalls 50 cm^3 Wein zunächst bis auf ca. 15 cm^3 abdestilliert. Diese 15 cm^3 wurden der Destillation mit überhitztem Dampfe unterworfen, beide Destillate vereinigt, neutraliert und, wie soeben angegeben, weiter behandelt. Danach wurde in 100 cm^3 Wein gefunden:

Name des Weines	Schalksberg	Steinbachstal	Rödelseer
Gesamtsäure (Weinsäure)	0,627	0,609	0,688
Flüchtige Säure (Essigsäure)	0,0673	0,0813	0,0714
Nichtflüchtige Säure (Weinsäure)	0,5429	0,5074	0,5987
cm^3 CO red. auf t = 0° b = 760 mm	79,70	85,97	98,44
Verbrauchte Anzahl cm^3 Permanganatlös. (1 cm^3 = 4,01 $C_3 H_6 O_2$)	81,2		97,1
mg Milchsäure (Gesamtenge)	320,4	345,6	395,7
daraus berechnet	(325,6)		(389,4)
cm^3 CO red. auf t = 0° b = 760 mm	5,26	9,13	7,79
mg Milchsäure (im Destillat flücht. Säuren) daraus berechnet	21,1	36,7	31,3

Schalksberg	Clävner (rot)	Achaier	Achaia-Malvasier
(Aus dem Juliusspital-Würzburg)		(Griech. Weine von Ott)	
0,658	0,693	0,4496	0,494
0,0785	0,1244	0,1174	0,102
0,5599	0,5375	0,3028	0,3665
92,64	87,92		
371,6	353,4		
5,72	8,02	16,36	15,62
23,0	32,2	65,8	62,8

Die bei der Bestimmung der Milchsäure (Überführung in Kohlenoxyd resp. Titration mit Kaliumpermanganat) erhaltenen hohen Zahlen sind offenbar auf mit übergegangenes Glycerin zurückzuführen.

Bei der Destillation der beiden letztgenannten (griechischen) Weine bildeten sich infolge ihres hohen Extrakt-, namentlich Zuckergehaltes viel saure, flüchtige Zersetzungsprodukte. Die Destillation bis zur neutralen Reaktion des Destillates durchzuführen, schien mir kaum möglich. Für die nachfolgende Analyse eines ebenfalls sehr extraktreichen Weines habe ich mich daher der oben erwähnten Ätherextraktion der Milchsäure bedient. 100 cm^3 Wein werden neutralisiert, entgeistet, mit einem Überschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt und im Perforator mit Äther extrahiert. Da mir der oben erwähnte Partheilsche Perforator, der ein ziemlich rasches Arbeiten erlaubt, nicht zur Verfügung

stand, habe ich das Perforieren auf ca. 30 Stunden ausgedehnt, so dass eine vollständige Erschöpfung des Weines gesichert erscheint. Durch nochmalige Extraktion nach Zusatz einer titrimetrisch gemessenen Menge Milchsäure (die aus umkristallisiertem Zinklactat durch Zersetzung mittelst Schwefelwasserstoff hergestellt worden war) überzeugte ich mich von der Brauchbarkeit des Verfahrens an sich; bei der ersten Extraktion scheint das Glycerin mit in den Äther übergegangen zu sein. Hier, wie oben, wären neue Versuche notwendig, um diesen Fehler auszuschalten.

Name des Weines	Gesamtsäure (Weinsäure)	Flüchtige Säure (Essigsäure)	Nichtflücht. Säure (Weinsäure)	cm^3 CO (Gesamte Milchsäure)	mg Milchsäure daraus berechnet
Mavrodaphne	0,563	0,108	0,428	76,88	309,1
Nach Zusatz von 81,6 mg $C_3H_6O_3$				96,70	388,7 = (309,1+79,6)

Die seither angewandten speziellen Methoden für die die Bestimmmung der einzelnen flüchtigen und nichtflüchtigen Säuren sind durch die Auffindung der Milchsäure im Weine natürlich unbrauchbar geworden.

Ich habe hier nur noch die Bestimmungsweise der Ameisensäure [1]), die wie bereits erwähnt eventuell zur Korrektion der gasometrischen Methode herangezogen werden müsste, auf ihre Brauchbarkeit bei Gegenwart von Milchsäure (und schwefliger Säure) geprüft und gefunden, dass keine von beiden die Genauigkeit des Verfahrens irgendwie beeinträchtigt. Sie beruht bekanntlich auf der Reaktion von Ameisensäure mit Quecksilberchlorid, wobei die erstere unter Abscheidung von Hg_2Cl_2 zu CO_2 oxydiert wird:

$$HCOOH + 2\ HgCl_2 = Hg_2Cl_2 + CO_2 + 2\ HCl$$

10 cm^3 einer Ameisensäurelösung, enthaltend 21,8 mg CH_2O_2,

[1]) K. Windisch, Chem. Untersuch. u. Beurteilnng des Weines 1896, S. 204.

wurden mit 5 cm³ einer Lösung versetzt, die im Liter 50 g Quecksilberchlorid und 27,5 g kristallisiertes Natriumacetat enthielt, und diese Mischung ca. 4 bis 6 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Der entstandene schwere weisse Niederschlag wurde im Goochtiegel gesammelt, mit heissem Wasser gewaschen und nach mehrstündigem Trocknen im Lufttrockenschranke bei 110 ° gewogen. Ebenso wurde die Analyse nach Zusatz von schwefliger Säure und Milchsäure ausgeführt. Erhalten wurden folgende Resultate:

	mg Ameisensäure titriert	mg Hg_2Cl_2 gewogen	mg Ameisensäure daraus berechnet
Ameisensäure allein	21,8	215	21,0
	21,8	211,3	20,6
	21,8	214,7	20,95
	21,8	217,2	21,2
Ameisens. + Milchsäure	21,8	208	20,3
	21,8	210	20,5
Ameisens. + schwefl. Säure	21,8	216,5	21,1
	21,8	209,5	20,5

Fig. 1.

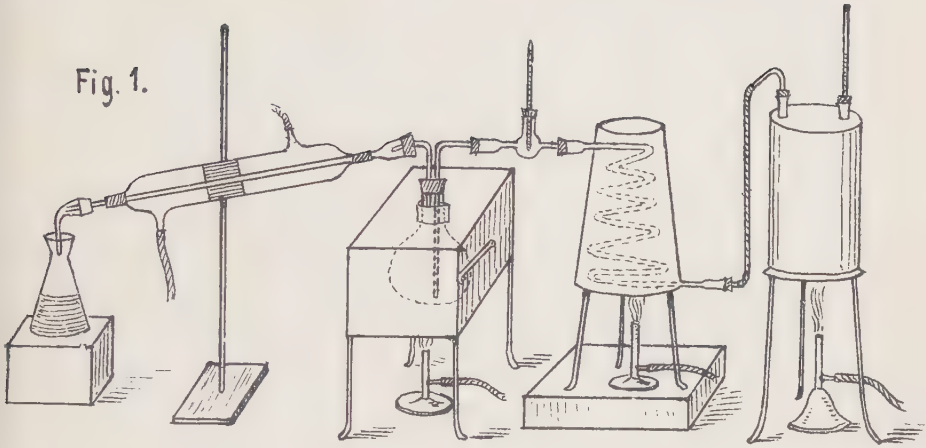


Fig. 2.

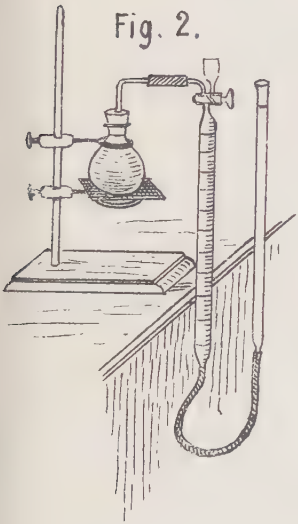


Fig. 3.

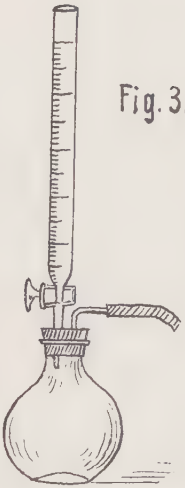


Fig. 5.

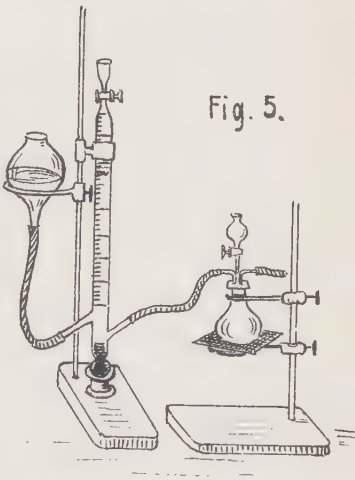
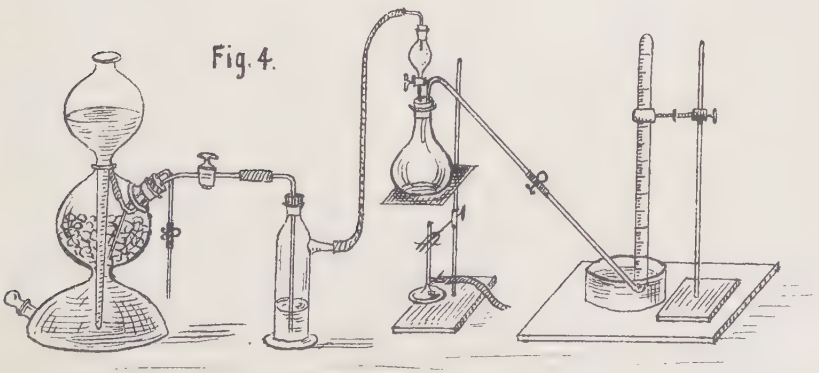


Fig. 4.



Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Medicus im Technologischen Institut der Universität Würzburg in der Zeit vom November 1902 bis Mai 1904 ausgeführt. Meinem hochverehrten Lehrer Herrn

Professor Dr. L. Medicus

erlaube ich mir, für die hierbei gewährte Unterstützung und das mir stets in reichem Masse bewiesene Wohlwollen meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Max Schneller, wurde als älterer Sohn des verstorbenen Schmiedemeisters Johann Gottlieb Schneller und seiner noch lebenden Ehefrau Emma, geborene Wolff, am 27. August 1880 in Christianstadt a. Bober, einem Städtchen der Nieder-Lausitz, geboren; ich bin protestantischer Konfession. Meinen ersten Unterricht erhielt ich in der Volksschule meiner Heimatstadt. Nach weiterer Vorbereitung in einer Privatschule besuchte ich sechs Jahre das Kgl. Gymnasium in unserer Kreisstadt Sorau N.-L. Nachdem ich dort die Reifeprüfung Ostern 1900 bestanden hatte, widmete ich mich dem Chemiestudium. Ich bezog zunächst die Universität München, nach zwei Semestern siedelte ich nach Leipzig und von dort nach zwei weiteren nach Würzburg über. Am Ende des Sommersemesters 1902 legte ich hier die chem. Verbandsprüfung ab und im vorigen Jahre die Vorprüfung als Nahrungsmittel-Chemiker. Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren: In München: v. Baeyer, Groth, Hilger, Hofmann; in Leipzig: Beckmann, Rassow, Wiener, Zirkel; in Würzburg: Beckenkamp, Kraus, Medicus, Wien.